

УЛИТИН ИЛЬЯ ВЯЧЕСЛАВОВИЧ

ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ОЛИГОМЕРОВ

02.00.06 -Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань 2003

Работа выполнена на кафедре технологии синтетического каучука
Казанского государственного технологического университета.

Научный руководитель: доктор технических наук
Лонщикова Тамара Ивановна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Абдрахманова Ляйля Абдулловна

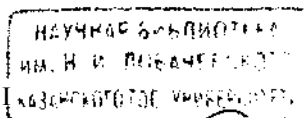
кандидат химических наук, доцент
Гарипов Руслан Мирсаитович

Ведущая организация: ФГУП "Государственный научно-
исследовательский институт химических продуктов", г. Казань

Защита состоится «26» ноября 2003 г. в 10 часов на засе-
дании диссертационного совета Д 212.080.01 при Казанском государствен-
ном технологическом университете по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. Мар-
кса 68, зал заседаний Ученого Совета

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казан-
ского государственного технологического университета

Автореферат разослан «22» октября 2003 г.



01131

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

Н. А. Охотина

Общая характеристика работы

Постановка проблемы и её актуальность. В связи с резким увеличением в стране объемов жилищного и промышленного строительства возросли потребности в высококачественных лакокрасочных материалах, в том числе в олифе. Поэтому одной из важнейших задач является разработка новых типов синтетических пленкообразователей с улучшенным комплексом свойств на базе создания безотходных, экологичных технологических процессов с расширением сырьевой базы, области применения и снижением себестоимости продукции.

Большой практический интерес представляют олиго- и соолигодиены с функциональными кислородсодержащими группами - продукты жидкофазной термоокислительной деструкции высокомолекулярных полимеров, которые обладают ценным комплексом пленкообразующих свойств. Проблема разработки достаточно простых способов получения полифункциональных кислородсодержащих олигодиенов методом жидкофазной термоокислительной деструкции с применением доступных промышленных реагентов является актуальной.

Целью, настоящей работы являлась разработка метода синтеза и рецептуры пленкообразующих композиций с улучшенным комплексом свойств с применением полифункциональных кислородсодержащих компонентов, полученных на базе многотоннажных продуктов нефтехимического производства.

Задачи исследования

1. Разработка способа получения полифункциональных кислородсодержащих олигодиенов окислительной деструкцией каучуков СКБ, СКИ-3, СКД-К с применением в качестве инициатора деструкции оксидатов полимеров. Исследование кинетических закономерностей реакции.

2. Исследование процесса жидкофазной термоокислительной деструкции диеновых каучуков молекулярным кислородом в растворе пленкообразующих (олигопиперилена или подсолнечное масло) и углеводородного растворителя в присутствии оксидатов. Разработка пленкообразующей композиции оптимального состава и свойств.

3. Разработка рецептуры пленкообразующего путем модификации олигопиперилена марки СКОП функциональными гидроксилсодержащими соединениями циклической природы - побочным продуктом производства синтетического каучука.

Научная новизна. Впервые в качестве инициатора окислительной деструкции диеновых каучуков СКБ, СКД-К, СКИ-3 молекулярным кислородом в растворе использованы оксидаты полимеров. Изучены кинетические закономерности реакции. Получены пленкообразующие композиции на основе

окисленных в присутствии оксидатов каучуков СКБ, СКД-К, олигопиперилена СКОП, подсолнечного масла, нефтеполимерной смолы и исследованы их свойства. Впервые предложен метод модификации олигодиена, в частности, олигопиперилена с целью улучшения его пленкообразующих свойств с применением функциональных кислородсодержащих продуктов циклической природы. Изучено влияние модификатора на пленкообразующие свойства композиции.

Практическая значимость работы. На основе каучука СКБ и олигопиперилена марки СКОП разработана рецептура и технология получения пленкообразующей композиции - олифы СКБ-1 с применением в качестве инициатора окислительной деструкции оксидата. Технология рекомендована для промышленной реализации.

На основе каучука СКБ и подсолнечного масла разработана рецептура и технология получения олифы СКБ-Ш с применением в качестве инициатора окислительной деструкции оксидата. Технология апробирована в промышленных условиях на Казанском заводе СК. Выпущены 2 опытно-промышленные партии олифы СКБ-Ш (5 тонн). Продукция по всем показателям соответствовала требованиям технических условий, разработанных для олифы СКБ (ТУ 2318-033-05766764-98).

Показана возможность применения окисленного в присутствии оксидата каучука СКБ в композиции с нефтеполимерной смолой для получения пленкообразующей композиции - олифы СКБ-1С.

Разработаны технологические схемы непрерывного и периодического процесса производства пленкообразующей композиции на основе каучука СКД-К (олифы СКД) применительно к условиям ОАО «Нижнекамскнефтехим».

Разработана рецептура и технология получения композиционной олифы ПДС на основе олигопиперилена СКОП и побочного продукта нефтехимического производства - функционального кислородсодержащего модификатора циклической природы. На производство олифы ПДС разработана техническая документация (технологический регламент, технические условия - ТУ 2318-022-48707921-2002). Получено санитарно-гигиеническое заключение о соответствии № 16.09.02.231.П.000828.04.02 от 26.04.02 г. Предполагаемый экономический эффект от реализации проекта 211810 руб / мес.

Работа по композиционной олифе ПДС удостоена гранта АН РТ на конкурсе проектов по реализации Программы развития приоритетных направлений науки в Республике Татарстан на 2001-2005 годы.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на V международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия - 99", г.Нижнекамск; на Первых Кирпичниковских чте-

ниях "Деструкция и стабилизация полимеров. Молодые ученые - третьему тысячелетию", г. Казань, 2000; на 10-й международной конференции студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" — Вторые Кирпичниковские чтения, г. Казань, 2001; на 7-й международной научно-технической конференции "Наукоемкие химические технологии - 2001", г. Ярославль, 2001; на 8-й международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002", Москва-Черноголовка, 2002.

Публикации. Основные результаты работы изложены в 2 статьях 2 патентах и 7 сообщениях на конференциях и тезисах докладов.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из трех глав, общих выводов, библиографии - 139 наименований. Она изложена на 119 стр. основного текста, содержит 17 рисунков и 10 таблиц.

Автор выражает глубокую благодарность д.т.н., проф. Лиакумовичу А. Г. за участие в постановке целей исследования и обсуждении результатов.

Содержание работы

Глава 1. Представлен обзорный материал по синтетическим пленкообразователям на основе олиго- и соолигодиенов, нефтеполимерных смол, способы получения, свойства и применение продуктов жидкофазной термоокислительной деструкции высокомолекулярных соединений. Рассмотрен механизм пленкообразования ненасыщенных олигомеров.

Глава 2. Термоокислительная деструкция высокомолекулярных полидиенов в растворе в присутствии оксидатов.

Целью настоящих исследований была разработка способа жидкофазной окислительной деструкции высокомолекулярных полидиенов с использованием в качестве инициатора реакции оксидатов полимеров, в качестве окислителя - воздуха.

Оксидат, полученный в результате окислительной деструкции каучука, является олигомерным продуктом сложного строения, содержит в своем составе кислородсодержащие функциональные группы, в том числе и гидропероксидные, которые в условиях реакции быстро превращаются в активные радикалы. Поэтому оксидат с достаточно высоким содержанием гидропероксидных и пероксидных соединений может быть использован в качестве инициатора окислительной деструкции высокомолекулярных полимеров. Наибольшей активностью такой инициатор будет обладать, если его отбирать на стадии интенсивного протекания реакций продолжения цепи или вырожденного разветвления.

Этот метод позволяет исключить из технологии дорогостоящий, дефицитный и токсичный кобальтсодержащий катализатор используемый при

окислительной деструкции высокомолекулярных полидиенов в растворе: молекулярным кислородом.

Окислительная деструкция диеновых каучуков СКБ, СКД-К, СИИ-3 молекулярным кислородом в растворе углеводов, инициированная оксидантами.

Объектами исследования были: каучук натрий-бутадиеновый, (СКБ) производства ОАО "Казанский завод СК", каучук 1,4-цис-полибутадиеновый (СКД-К) и каучук изопреновый (СИИ-3) производства ОАО "Нижнекамск-нефтехим". Использовали каучук с содержанием ионола не более 0,1 %.

Окислительную деструкцию проводили в реакторе барботажного типа после полного растворения каучука. В качестве инициатора первоначально использовали оксидат полимера, полученный окислительной деструкцией каучука в 8-15 %-ном растворе уайт-спирита (или тетрамеров пропилена) воздухом (**скорость подачи 25-30 ч⁻¹**) при температуре 95 ± 5 °С в присутствии 1 % (от каучука) кобальтовой соли синтетических жирных кислот (или нафтената кобальта), а в последующем - оксидат предыдущего синтеза.

Для исследования инициирующей активности применяли оксидат с различным содержанием в структуре олигомера гидропероксидных групп, количество которых изменяется в процессе деструкции полимера, достигая максимума через 2,5-3 часа.

В табл. 1 приведено максимальное содержание функциональных групп в олигомерах оксидатов использованных для кинетических исследований процессов окислительной деструкции.

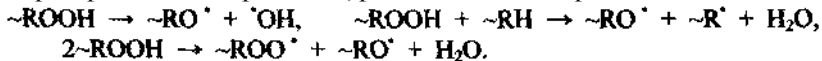
Таблица 1 Характеристика оксидатов полимеров

Содержание функциональных групп, %мас	СКБ	СКД-К	СИИ-3
Гидропероксидные	0,9-1,05	0,77-0,84	1,19-1,26
Гидроксильные	0,75-1,1	0,7-1,0	0,8-1,2
Карбоксильные группы, мг КОН/г	5-7	4-5	6-7,5
Эпоксидные	0,6-0,7	0,55-0,75	0,7-0,8
Концентрация раствора, %	15	14	14
Вязкость раствора олигомера по ВЗ-4 при 20 ± 2 °С, с	25	20	15

Подробные исследования жидкофазной термоокислительной деструкции высокомолекулярных полидиенов молекулярным кислородом в присутствии оксидата были проведены на примере каучука СКБ.

Реакция интенсивно протекает при температуре 95 ± 5 °С, скорости подачи воздуха **25-50 ч⁻¹** и в зависимости от активности оксидата (то есть содержания в нем гидропероксидных соединений) и его количества заканчивается за 2,5-6 часов. Наилучшие результаты по времени реакции (3-4 ч) при достиже-

нии минимального значения вязкости (15-20 с) и молекулярной массы олигомера (2-7)·10³ получены при применении оксидата с содержанием 0,9-1,2 % мас. гидропероксидных групп. Оксидаты с таким содержанием в олигомере гидропероксидных групп наиболее эффективны в качестве инициатора окислительной деструкции. Образование свободных радикалов и макрорадикалов на стадии иницирования происходит под влиянием содержащихся в оксидате гидропероксидов и пероксидов, распадающихся по реакциям:



Развитие цепи происходит при взаимодействии пероксидного радикала ROO^\bullet с полимером: $\text{ROO}^\bullet + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \text{R}^\bullet$.

Пероксидный радикал стабилизируется, отрывая подвижный атом водорода от молекулы полимера, при этом вновь образуется макрорадикал, взаимодействующий с кислородом. Окисление имеет вырожденно-разветвленный характер, который состоит в том, что образующийся гидропероксид ROOH нестабилен и распадается с образованием новых свободных радикалов RO^\bullet , HO^\bullet , R^\bullet , ROO^\bullet , которые также отрывают атомы водорода от молекулы полимера. В результате скорость присоединения кислорода и окисления полимера возрастают.

На рис. 2 изображены кривые поглощения кислорода при окислительной деструкции СКБ в присутствии оксидата (кривая 1) и кобальтовой соли органической кислоты (кривая 2).

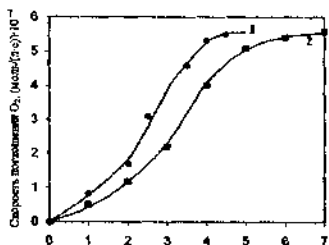


Рис. 2. Кинетические кривые поглощения кислорода в процессе окислительной деструкции 15 %-ного раствора СКБ в уайт-спирите в присутствии оксидата (10 % от реакционной массы) (1); в присутствии сиккатива НФ-5 (1 % от массы каучука) (2). Т = 90-95 °С, Увд, = 25-30 ч Л

Кривые имеют S-образную форму, что свидетельствует об автокаталитическом (самоускоряющемся) процессе, причем в присутствии оксидата скорость поглощения кислорода выше, процесс окислительной деструкции протекает более интенсивно и завершается за меньший период времени — не более 3-4 часов. ;

На рис. 3 показано влияние количества оксидата (с максимальным содержанием гидропероксидных групп - 0,9-1,2 % мас. в олигомере) на процесс термоокислительной деструкции полибутадиена. Минимально необходимое количество оксидата для протекания процесса термоокислительной деструк-

ции диенового каучука с достаточно высокой скоростью составляет 10-15 % от реакционной массы (рис. 3), что соответствует содержанию гидропероксидных групп 0,07-0,18 % (мас.) в реакционной массе.

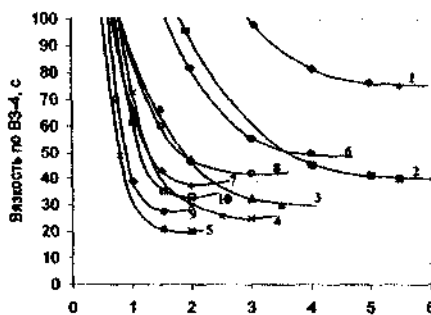


Рис. 3. Влияние количества оксидата на процесс термоокислительной деструкции каучука СКБ. 15 %-ный раствор СКБ в уайт-спирите (1-5), СКБ : СКОП (100 %) : уайт-спирит = 1 : 3 : 4 (6-8); СКБ : подсолнечное масло : тетрамеры пропиленов = 1 : 3 : 4 (9-10); оксидат – 12 %-ный раствор деструктированного СКБ в уайт-спирите (1-5), время отбора – через 2,5 ч; 6-10 – оксидаты, аналогичные опытам 6-10, отобраны через 2,5 ч. Количество оксидата: 5 % (1); 10 % (2, 6); 15 % (3, 8); 20 % (4, 7, 10); 25 % (5, 9). $T=92-98^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{возд}}=30\text{ ч}^{-1}$

При увеличении дозировки оксидата до 20-25 % деструктивное окисление протекает более интенсивно, время реакции сокращается до 2,5-3,0 часов при достижении вязкости раствора 20-30 с. Дальнейшее увеличение количества оксидата нецелесообразно, так как это приведет к снижению производительности процесса в целом и повышает возможность гелеобразования.

В процессе окислительной деструкции каучука в присутствии оксидата можно выделить три области (рис. 4). В области I происходит интенсивная деструкция полимера с быстрым понижением вязкости раствора (до 30-50 с) и его молекулярной массы до 8000-10000 (рис. 5)

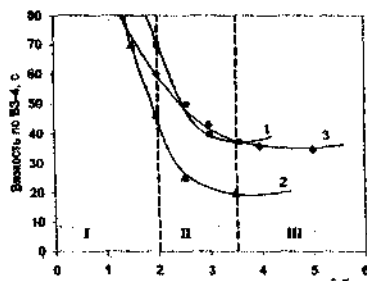


Рис. 4. Кинетические кривые окислительной деструкции 12 %-ного (1, 2) и 15 %-ного (3) раствора каучука СКБ в уайт-спирите в присутствии оксидата с различным содержанием гидропероксидных групп: 0,5 % (1), 0,75 % (2), 1,2 % (3). $T=92-98^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{возд}}=30\pm 2\text{ ч}^{-1}$.

и небольшим накоплением функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, карбонильных, эпоксидных) (рис. 6). В зависимости от количества взятого оксидата в области I окислительная деструкция протекает в течение 1,0-2,5 часов.

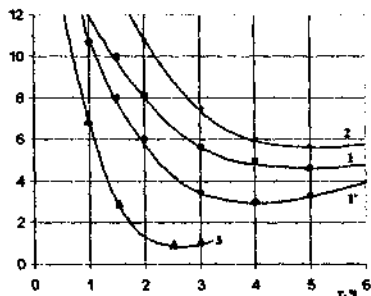


Рис. 5. Изменение M_n каучука в процессе окислительной деструкции 15 % раствора СКБ в уайт-спирите в присутствии оксидата (1), в присутствии катализатора ЖК-К (10^{-1}), СКБ : СКОП (100 %) : уайт-спирит = 1 : 3 : 4 (2), 14 % раствор СКИ-3 в тетрамерах пропилена (3), 1, 2, 3 — инициатор - 15 % (от реакционной массы) оксидата, полученного предварительно.

В области II, (рис. 4) в течение 1,5-2,0 часов происходит дальнейшее окисление фрагментов олигомера, интенсивное образование функциональных групп, при этом наблюдается незначительное падение вязкости раствора (до 20-30 с по ВЗ-4). Кинетические кривые по накоплению функциональных групп в олигомере в процессе окисления приведены на рис. 6. На основании данных рис. 5 рассчитана скорость разрыва цепи в процессе окислительной деструкции (рис. 7)

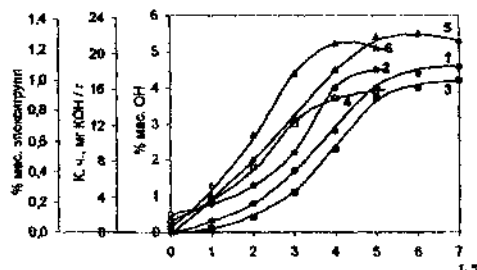


Рис. 6. Изменение содержания карбоксильных (1, 2), гидроксильных (3, 4), эпоксидных (5, 6) групп в структуре шенкообразующего в процессе окислительной деструкции: 15 % раствора СКБ в уайт-спирите в присутствии 1% мас. сиккатива НФ-5 (1, 3, 5) и 10 % мас. оксидата (2, 4, 6). $T=90-95^{\circ}C$, $V_{возд.}=25-30 ч^{-1}$.

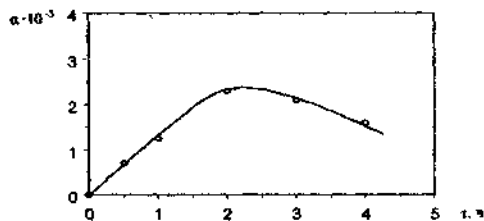


Рис. 7. Скорость разрыва цепи в процессе окислительной деструкции 15 %-ного раствора СКБ. $T=90 \pm 3^{\circ}C$, $V_{возд.}=25-30 ч^{-1}$, 15 % оксидата.

Кривая скорости разрыва цепи в процессе деструкции СКБ полностью коррелирует с данными рис. 4-6 по снижению вязкости раствора, молекулярной массы полимера и накоплению в структуре функциональных групп.

а процессе деструктивного окисления каучука наряду с распадом макромолекул происходит и сшивание цепей вследствие взаимодействия радикалов с двойными связями макромолекул или их рекомбинации. Также с высокой скоростью происходит взаимодействие макрорадикалов с концевыми пероксидными группами. После достижения минимального значения вязкости (10-20 с по ВЗ-4) наступает структурирование (сшивание) олигомерных цепей (область III). Реакция структурирования олигомера становится преобладающей при увеличении концентрации раствора СКБ до 17 %. При повышении температуры до 120 °С, а также скорости подачи воздуха до 100 ч⁻¹ и выше, реакция из стадии деструкции СКБ быстро переходит в стадию уплотнения с интенсивным гелеобразованием. Поэтому оптимальными условиями процесса жидкофазной окислительной деструкции каучуков в присутствии оксидатов являются: концентрация раствора не выше 15 %, скорость подачи воздуха 20-50 ч⁻¹, температура реакции 95±5 °С, количество оксидата 10-15 %.

Окислительная деструкция каучука СКБ в растворе олигомерного продукта и углеводородного растворителя, инициированная оксидатами

Поскольку задачей нашего исследования являлось получение концентрированных (50-55 %) растворов пленкообразующих композиций на основе окисленного СКБ, то в качестве растворителя в смеси с уайт-спиритом или тетрамерами пропилена использовали олигомерные соединения, например олигопиперилен СКОП или растительное масло (наиболее доступное для промышленных целей - подсолнечное), которые, в свою очередь, являются пленкообразователями.

Нами изучено влияние различных факторов на процесс окислительной деструкции при массовом соотношении СКБ : СКОП (или подсолнечное масло) : уайт-спирит (или тетрамеры пропилена) = 1 : 3,0-3,5 : 4,0-4,5.

О развитии окислительной деструкции СКБ судили по кинетическим кривым снижения вязкости (рис. 3 кривые 6-10), снижения молекулярной массы полимера (рис. 5 кривая 2), изменению содержания в структуре полимера гидропероксидных групп (рис. 8).

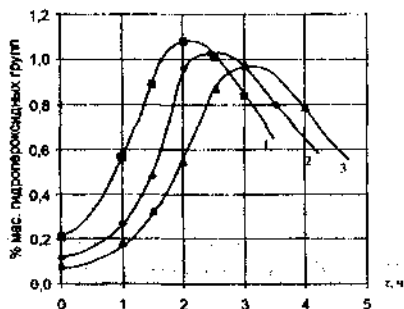


Рис. 8 Изменение содержания в структуре полимера гидропероксидных групп в процессе окислительной деструкции композиции СКБ : СКОП : уайт-спирит = 1 : 3 : 4 инициированной оксидатом: 20% (1), 10 % (2), 8 % (3) от реакционной массы. T=90-95 °С, V_{возд} = 25-30 ч⁻¹.

В присутствии 10-15 % оксидата реакция окислительной деструкции СКБ в среде СКОПа (или подсолнечного масла) и углеводородного растворителя завершается в течение 3-4,5 часов, достигается требуемая вязкость раствора (30-50 с) при концентрации пленкообразователя 50-52 %. Увеличение количества оксидата до 20-25% сокращает время окислительной деструкции до 2,5-3 часов.

Если в начальный период реакции окислительной деструкции полидиенов в присутствии кобальтсодержащего катализатора вследствие чрезвычайно малой концентрации активных радикалов процессы структурирования (уплотнения) полимера протекают более интенсивно, чем деструкция, что приводит к значительному повышению вязкости раствора в начальный период, то при активации процесса оксидатами повышение вязкости реакционной массы в начальный период либо не наблюдается, либо повышение весьма незначительное (рис. 9), что существенно сокращает в целом продолжительность реакции окислительной деструкции.

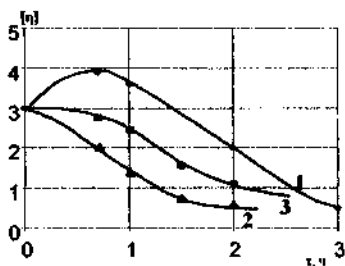


Рис. 9. Кинетические кривые окислительной деструкции каучука СКБ в растворе СКОПа и уайт-спирита: в присутствии катализатора ЖК-К (1), 20 % оксидата (2); 10 % оксидата (3). СКБ : СКОП : уайт-спирит = 1 : 3 : 5, $T=90-97^{\circ}\text{C}$, $V_{\text{возд}} = 25-30 \text{ ч}^{-1}$.

Через 3-4 часа термоокислительной деструкции СКБ в растворе СКОПа и уайт-спирита в массовом соотношении 1 : 3 : 4 в окисленном олигомере функциональные группы содержатся в количестве: -ОН 3,5 % (мае), $>\text{C}=\text{O}$ 4,8 % (мае), эпоксидные 0,6 % (мас), -СООН 18 мг КОН/г. При использовании в качестве растворителя наряду с уайт-спиритом подсолнечного масла содержание групп -ОН 7,0 % (мас), $>\text{C}=\text{O}$ 10,0 % (мае), эпоксидных 1,0 % (мас), -СООН 35 мг КОН/г (содержание функциональных групп рассчитано на олигодиен).

Для предотвращения процесса гелеобразования пленкообразующего в процессе хранения, содержащиеся в нем (гидро)пероксидные соединения разлагали три(я-нонилфенил)фосфитом (полигارد) или три(2,4-дитретбутилфенил) фосфитом (стафор-24).

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что термоокислительной деструкцией каучука СКБ в среде олигопиперилена СКОП (или подсолнечного масла) и углеводородного растворителя получены пленкообразующие композиции, свойства которых приведены в табл. 3 и которые

рекомендованы для промышленной реализации в качестве олифы СКЕ-1 и СКБ-III соответственно.

Окислительная деструкция каучук» СКД-К в растворе олигомерного продукта и углеводородного растворителя, инициированная оксидатами

Так как перспективным крупнотоннажным диеновым каучуком является СКД-К, производимый на ОАО "Нижнекамскнефтехим", нами были проведены исследования по получению на его основе пленкообразующей композиции, которую можно использовать в качестве олифы. Окислительную деструкцию проводили в среде СКОП (или подсолнечного масла) и уайт-спирита. Оптимальное соотношение СКД-К : СКОП (подсолнечное масло) : растворитель = 1 : 3-3,5 : 4-4,5 (пленкообразующие свойства приведены в табл. 3).

Результаты проведенных исследований показали, что окислительная деструкция СКД-К удовлетворительно протекает при температуре 90-100 °С, объемной скорости подачи воздуха 20-50 ч⁻¹, в присутствии 10-20 % оксидата, время реакции 2,5-4 часа. Концентрация полученной пленкообразующей композиции (олифа СКД) - 50-53 %, вязкость по ВЗ-4 при 20±2 °С 25-35 с.

Применительно к условиям ОАО "Нижнекамскнефтехим" был использован раствор каучука СКД-К в низкокипящем нефрасе, взятый непосредственно после стадии полимеризации до введения в него стабилизатора и выделения из раствора. По предлагаемой технологической схеме (рис.10) первой стадией процесса является замена низкокипящего нефраса на высококипящий растворитель (нефрас 150/200, уайт-спирит), который вместе с раствором полимера СКД-К подается в колонну поз. К-109.

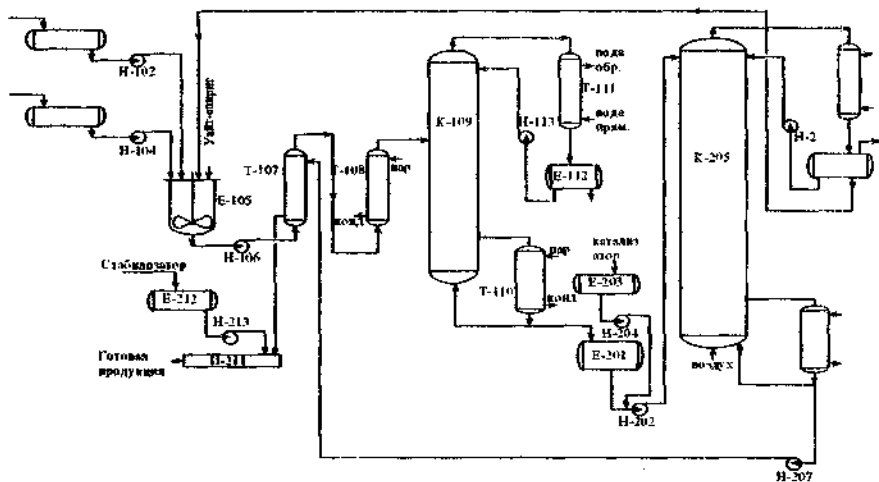


Рис.10 Технологическая схема получения олифы СКД, непрерывный способ

В колонне поз. К-109 из раствора полимеров отгоняется легкокипящий нефрас и в кубе получается раствор полимеров в высококипящем растворителе. Окислительная деструкция проводится в реакторе колонного типа поз. К-205 состоящем из 40 тарелок. По мере движения реакционной массы сверху вниз при барботировании воздуха через тарелки снижается молекулярная масса полимера и уменьшается вязкость, а так же испаряется часть растворителя, в результате чего повышается концентрация нелетучих.

Пленкообразующие свойства продуктов окислительной деструкции каучуков СКВ, СКД-К, СКИ-3 и композиций на их основе

Полученные окислительной деструкцией диеновых каучуков полифункциональные олигодиены, а так же композиции деструктированных полидиенов со СКОП, подсолнечным маслом и НПС были испытаны в качестве пленкообразующего (табл. 2, 3). Низкоконцентрированные растворы окисленных полидиенов могут успешно использоваться в качестве лака для тонкослойных покрытий и в качестве компонента в различных пленкообразующих композициях с целью улучшения физико-механических свойств покрытий.

Таблица 2 Пленкообразующие свойства продуктов термоокислительной деструкции диеновых каучуков в углеводородном растворителе.

Показатели	Деструктированный к»ТОК		
	СКБ	СКД-К	СКИ-3
Внешний вид	Однородная жидкость без механических примесей		
Цвет	Светло-желтый	Коричневый	Светло-желтый
Содержание нелетучих, %	12	10	14
Условная вязкость по ВЗ-4,с	15-18	19-25	10-14
*Время высыхания до степени 3, ч	16-20	18-24	18-20
Внешний вид пленки	Прозрачная		
Твердость пленки по М-3 через 24 ч, усл.д.	0,16	0,15	0,17
Прочность на изгиб, мм	1	1	1-2
Прочность на удар, см	50	50	45-50
Адгезия по методу решетчатого надреза, баллы	1	1	1

*В присутствии 1,0-1,2% (мас.) окислителя от массы полимера

Свойства пленкообразующих композиций (олифы СКБ-1, СКБ-1Н, СКБ-1С, СКД) на основе каучуков СКБ и СКД-К, окисленных в присутствия оксидатов в растворе СКОПа (или подсолнечного масла) и углеводородного растворителя, а также приготовленные методом растворения нефтеполимерной смолы Пиропласт-2 в 12-15 %-ном окисленном СКБ приведены в табл. 3.

Таблица 3 Пленкообразующие свойства синтетических олиф

Показатели	ТУ 2318-033-05766-764-98	Наименование олифы			
		СКД	СКБ-1	СКБ-III	СКБ-1С
Внешний вид	Однородная жидкость без механических примесей				
Содержание нелетучих, %	50	50-53	50	50	50
Условная вязкость по ВЗ-4, с	20-90	25-35	30-60	33-58	25-40
Время высыхания до степени 3, ч	Не более 24	20-24	20-24	24	18-20
Внешний вид пленки	Прозрачная, блестящая				
Твердость пленки по М-3 через 24 ч, усл.ед.	---	0,2-0,21	0,20	0,17	0,25
Прочность на изгиб, мм	--	1-2	1-2	1	2-3
Прочность на удар, см	--	45-50	45-50	50	45
Адгезия по методу решетчатого надреза, баллы	--	1-2	2	1	2-3

*Пленкообразующая композиция приготовлена методом растворения твердой НПС термической полимеризации пропилена ОАО "Нижнекамнефитхим" в 12-15 %-ном растворе окисленного каучука СКБ. Массовое соотношение компонентов НПС: каучук : уайт-спирит = 6,3 : 1 : 7,3.

Полученные пленкообразующие композиции характеризуются хорошим комплексом свойств.

Пленкообразующая композиция на основе СКОП и функционального циклического модификатора. Композиционная олифа ПДС.

Введение в олиго- и сополигодиены полярных функциональных групп повышает их температуру стеклования, способствует увеличению скорости формирования покрытия и улучшению его свойств.

Мы считали целесообразным в качестве модифицирующей добавки к широко применяющемуся в лакокрасочной промышленности олигопиперилу СКОП, который как самостоятельный пленкообразователь характеризуется низким качеством покрытия, исследовать кислородсодержащие функциональные соединения циклического строения, которые являются многотоннажным побочным продуктом производства синтетического каучука.

Композиции на основе олигопиперилена СКОП и функционального циклического модификатора (ФЦМ) готовили с соотношением компонентов 95-70 : 5-30 соответственно в расчете на 100%-ный СКОП. В качестве растворителя применяли уайт-спирит и тетрамеры пропилена. Поскольку целью настоящего исследования было разработать рецептуру олифы, то композицию готовили с содержанием сухого остатка от 50 до 65 % мас.

Проведенные нами исследования пленкообразующих свойств композиций на основе СКОП и модификатора ФЦМ показали, что наиболее предпочтительное массовое соотношение СКОП (100 %-ный) : ФЦМ = 80-90 : 20-10 соответственно.

На рис. 11 приведены кинетические кривые окислительного структурирования СКОПа и композиции на основе СКОП и модификатора ФЦМ в массовом соотношении 85 : 15 (2) и 80 : 20 (3) соответственно, из которого следует, что при формировании покрытия на основе композиции не наблюдалось потери массы пленки в течение 40 суток, то есть модификатор ФЦМ участвует в формировании покрытия.

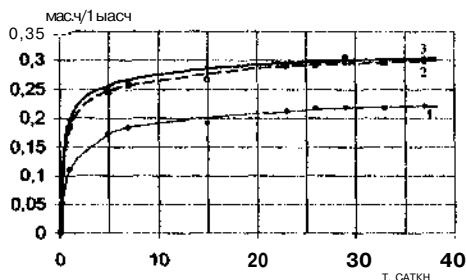


Рис. 11 Увеличение массы пленки в процессе окислительного структурирования (в мае. ч. на 1 мае. ч. покрытия). СКОП (1); СКОП (100 %-ный) : ФЦМ = 85 : 15 (2); 80 : 20 (3). Температура $20 \pm 2^\circ \text{C}$

Образующееся покрытие характеризуется блеском, хорошей эластичностью - 1 мм, высокой адгезией - 1 балл (табл. 4).

Таблица 4 Пленкообразующие свойства композиций на основе СКОП и ФЦМ

Показателей	Соотношение СКОП (100 %-ный): ФЦМ, % (мас)					
	95:5	93:7	90:10	85:15	80:20	75:25
Внешний вид	Однородная жидкость без механических примесей					
Цвет по ИМШ, МгЛ.	100	80	60	50	30	30
Условная вязкость по ВЗ-4 при $20 \pm 2^\circ \text{C}$, с	45	35	40	42	37	38
Массовая доля пленкообразующего вещества, %	50	52	62	58	60	65
Отстой по объему, %	отсутств.	отсутств.	отсутств.	отсутств.	отсутств.	отсут.
Время высыхания до ст 3, ч	14	16	17	18	20	24
Растворитель	Уайт-спирит	Тетрамеры	Уайт-спирит	Уайт-спирит	Уайт-спирит	Тетрамеры
Свойства пленки						
Внешний вид	Прозрачная, блестящая					
Адгезия, баллы (реш. надрез)	2-3	1-2	1	1	1	1
Прочность при изгибе, мм	20	20	15-20	15-20	12-20	10-20
Прочность при ударе, см	10-15	10-15	10-15	15	15	15
Твердость, усл. ед. по М-3	0,39-0,66	0,30-0,60	0,20-0,44	0,15-0,5	0,13-0,24	0,10-0,23
Водостойкость, ч	8	8	7-8	7	7	6-7

На основании широких лабораторных испытаний рецептура пленкообразующей композиции (олифа ПДС) и технология ее приготовления рекомендованы для промышленной реализации. Разработана техническая документация на ее производство: технологический регламент, технические условия (ТУ 2318-022-48707921-2002), получено санитарно-гигиеническое заключение №16.09.02.231.П.000828.04.02 от 26.04.2002 о соответствии. На Казанском заводе ЗАО "Кварт" организовано промышленное производство олифы ПДС, на заводе им. В. И. Ленина (Казань) ведутся работы по организации производства олифы ПДС мощностью 350 тонн в месяц.

Глава 3. Экспериментальная часть.

Изложена методика получения оксидатов на основе диеновых каучуков СКБ, СКД-К, СКИ-3. Изложена методика окислительной деструкции каучуков СКБ, СКД-К, СКИ-3 воздухом в присутствии оксидатов полидиенов. Изложены методики получения пленкообразующих композиций окислительной деструкцией каучуков СКБ, СКД-К, СКИ-3 в растворе углеводородного растворителя и олигопиперилена СКОП (или подсолнечного масла), методика приготовления пленкообразующей композиции на основе окисленного СКБ и нефтеполимерной смолы, методика приготовления пленкообразующей композиции на основе СКОП и функционального циклического модификатора.

Выводы

1. Разработан способ инициирования процессов термоокислительной деструкции диеновых каучуков молекулярным кислородом в растворе с применением оксидатов.
2. Разработаны пленкообразующие композиции (олифы СКБ-1, СКБ-1С, СКБ-1Н, СКД) на основе продуктов окислительной деструкции диеновых каучуков, нефтеполимерных смол, олигониперилена и растительного масла.
3. Разработана технологическая схема производства олифы применительно к условиям ОАО "Нижнекамскнефтехим" методом термоокислительной деструкции каучука СКД-К.
4. Разработана пленкообразующая композиция с улучшенным комплексом свойств на основе олигопиперилена СКОП и функционального кислородсодержащего циклического побочного продукта нефтехимического производства.
5. Разработана техническая документация на промышленное производство композиционной олифы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Улитин И. В., Галимзянов Р. Ш., Лонщикова Т. И., Ликумович А. Г. Термоокислительная деструкция каучука СКБ воздухом в растворе в присутствии кобальтовых солей органических кислот // Изв. вузов. Химия и хим. технология. - 2001. - Т.44. - Вып.6. - С. 30-36.
2. Патент № 2203904 РФ "Способ получения пленкообразующего (варианты)" Ликумович А. Г., Лонщикова Т. И., Улитин И. В. и др. Заявл. 23.07.2001 г.
3. Решение о выдаче патента по заявке № 2002101156/04 "Композиция для покрытий." Лонщикова Т. И., Ликумович А. Г., Улитин И. В. и др. Заявл. 8.01.2002 г.
4. Галимзянов Р. Ш., Лонщикова Т. И., Чернов К. А., Улитин И. В. Кинетические закономерности термоокислительной деструкции каучука СКБ молекулярным кислородом в среде углеводородных растворителей // Труды научно-практической конференции. Состояние и перспективы развития ОАО "Казанский завод синтетического каучука". Казань, 14-16 ноября 2001 г. - Казань: ЗАО "Новое знание", 2001. - 150 с. С. 71-82.
5. Улитин И. В., Лонщикова Т. И. Жидкофазная термоокислительная деструкция высокомолекулярных полидиенов молекулярным кислородом, инициированная оксидантами //Седьмая международная научно-техническая конференция "Наукоемкие химические технологии - 2001" - 2-я школа молодых ученых. Тез. докл. Ярославль, 19-22 ноября 2001 г. - Ярославль: Изд-во ЯГТУ, 2001. - 259 с. С. 176-177.
6. Лонщикова Т. И., Улитин И. В., Чернов К. А., Ликумович А. Г. Термоокислительная деструкция каучука СКБ молекулярным кислородом в растворе в присутствии кобальтовых солей органических кислот //Восьмая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры-2002". Тез. докладов. Москва-Черноголовка. -9-14 сентября 2002 г. -С. 141.
7. Улитин И. В., Чернов К. А., Галимзянов Р. Ш., Лонщикова Т. И. Термоокислительная деструкция углеводородных растворов натрий-бутадиенового каучука воздухом в присутствии кобальтовых солей органических кислот //Первые Кирпичниковские чтения "Деструкция и стабилизация полимеров. Молодые ученые - третьему тысячелетию". Тез. докл. Казань. - 2000. - С.72.
8. Галимзянов Р. Ш., Улитин И. В., Чернов К. А., Лонщикова Т. И. Кинетические закономерности термоокислительной деструкции каучука СКБ в растворе в присутствии кобальтовых солей органических кислот //Десятая международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследова-

- ние свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" - Вторые Кирпичниковские чтения. Тез. докл. Казань. - 2001. - С.32.
9. Галимзянов Р. Ш., Улитин И. В., Чернов К. А., Лошцакова Т. И., Мукминева Н. А. Стабилизация пленкообразователей на основе деструктированного СКБ фосфитами // Десятая международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" - Вторые Кирпичниковские чтения. Тез. докл. Казань. - 2001. - С. 51.
10. Галимзянов Р. Ш., Улитин И. В., Лонцакова Т. И., Лиакумович А. Г. Пленкообразующие композиции на основе продукта термоокислительной деструкции каучука СКБ в растворе углеводов // Десятая международная конференция студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений" - Вторые Кирпичниковские чтения. Тез. докл. Казань. - 2001. - С. 51.
11. Лиакумович А. Г., Лонцакова Т. И., Губайдулин Л. Ю., Улитин И. В. Непрерывная технология получения олифы окислительной деструкцией полимера СКД применительно к оборудованию ОАО «НКНХ» // V международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов "Нефтехимия - 99". Тез. докл. Том II. Нижнекамск, 1999. - С. 15.

Соискатель



И. В. Улитин

Заказ № 282

Тираж 80 экз.

Офсетная лаборатория КГТУ

420015, Казань, К. Маркса, 68